

УДК 621.355.2:546.34

Сравнение сорбционной ёмкости по ионам лития графитовых и фуллерен-литиевых анодов

**Т.А. Леонова^{а*}, А.И. Дудник^б, Н.Г. Внукова^{а,б,в},
И.В. Осипова^{а,б}, Г.А. Глущенко^{б,в},
Е.В. Томашевич^г, Г.Н. Чурилов^{а,б,в}**

*^аСибирский федеральный университет
Россия 660036, Красноярск, ул. акад. Киренского, 28*

*^бИнститут физики им. Л.В. Киренского СО РАН
Россия 660036, Красноярск, Академгородок, 50*

*^вГОУ ВПО «Красноярский государственный
педагогический университет им. В.П. Астафьева»
Россия 660049, Красноярск, ул. А. Лебедевой, 89*

*^гИнститут химии и химической технологии СО РАН
Россия 660036, Красноярск, ул. Академгородок, 50/24*

Received 12.11.2012, received in revised form 22.01.2013, accepted 04.02.2013

Проведен сравнительный анализ разрядных характеристик литий-ионных аккумуляторов, в которых отрицательные электроды изготовлены из композитной пленки фуллерен-литий, пластины гексагонального графита и пластины турбостратного графита. Во всех рассмотренных аккумуляторах положительными электродами служат пластины металлического лития. Исследования показали, что максимальное значение разрядного тока достигается в случае использования турбостратного графита в качестве анода. По результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что толщина активного слоя внедрения ионов лития для турбостратного графита составляет 600 нм. Для данной активной области среднее значение удельной ёмкости достигает 244 мА·ч/г, в то время как для пленки фуллерен-литий – 221 мА·ч/г. Методом рентгенофазового анализа установлено, что в процессе рециклирования турбостратный графит сохраняет стабильность структуры, а гексагональный графит разрушается.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, фуллерен-литий, турбостратный графит, удельная ёмкость.

Введение

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) в текущий момент имеют большое значение для электроники, поскольку способны обеспечить энергией портативную технику (ноутбуки, сотовые телефоны, цифровые фото- и видеокамеры, беспроводной инструмент). Преимущество ЛИА перед другими химическими источниками тока проявляется в их высоких удельных характеристиках: ёмкость 180–400 мА · ч/гр, плотность тока 0,1-100 мА/см². Однако во всем мире продолжается поиск способов дальнейшего увеличения ёмкости ЛИА. Один из способов повышения ёмкости – увеличение удельной поверхности материала электрода, но большинство материалов, такие как кремний [1], нановолокна на основе Si [2], графен [3], при рециклировании увеличивают свой объем до 400 % и постепенно разрушаются. Преимуществом углеродных материалов является изменение объема не более чем на 10 % при внедрении ионов лития. В работе [4] показано, что на удельные электрохимические характеристики соединений (интеркалатов), образованных при внедрении ионов лития в углеродные материалы, существенное влияние оказывает структура исходного углеродного вещества. У гексагонального графита расстояние между атомными плоскостями составляет 3,35 Å, что позволяет проникать в них ионам лития (радиус иона 0,68 Å). Но при внедрении ионы лития раздвигают графитовые слои на 0,376 Å, поэтому электрод на основе графита в процессе рециклирования (500-1000) расслаивается. Известно, что турбостратный графит (ТГ) имеет расстояние между слоями больше на 0,06 Å, чем у гексагонального [5]. Интеркаляция ионов лития в ТГ будет приводить к меньшим необратимым изменениям структуры, чем в гексагональном графите, а значит, и количество циклов заряд-разряд аккумулятора увеличится. В ТГ может проникнуть больше ионов лития, что означает увеличение удельной ёмкости ЛИА с электродом из ТГ.

Кроме того, углерод имеет растворимую аллотропную модификацию – фуллерен, который в твердом виде образуют кристалл – фуллерид. Элементарная ячейка ГЦК решётки фуллерида содержит 8 тетраэдрических (2,2 Å) и 4 октаэдрических пустот (4,2 Å), которые могут быть заполнены ионами лития. По нашим предварительным теоретическим расчетам, выполненным полуэмпирическим методом с помощью пакета HyperChem, в фуллериде может быть достигнуто отношение Li⁺:C=1:3. Авторы работы [6] показали маловероятную перспективу применения чистых фуллеренов в ЛИА, поскольку материалы на их основе не обладают ионной проводимостью. Однако недавно появилось сообщение о получении кристалла фуллерида лития Li₄C₆₀ с сильно упорядоченной периодической структурой, обладающего суперионной проводимостью [7].

Таким образом, актуальным является исследование сорбционных характеристик литий-ионных аккумуляторов с анодами, изготовленными из композитной пленки фуллерен-литий, пластины гексагонального графита и пластины турбостратного графита.

Методика эксперимента

Фуллерен-литиевая пленка была получена методом индукционного термовакuumного испарения в модифицированной установке на базе ВУП-5. Пленка была пролегирована литием в процессе осаждения для увеличения электропроводности. В вакуумной камере происходило одновременное напыление смеси фуллеридов и лития из разных тиглей. Измерения, выполнен-

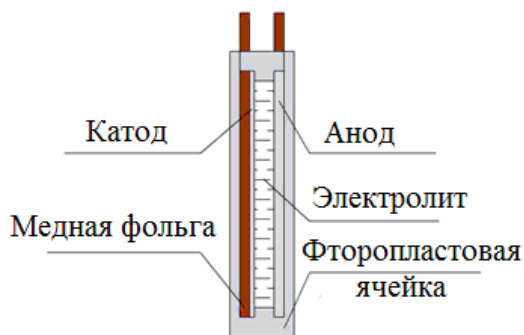


Рис. 1. Конструкция аккумуляторной ячейки. Межэлектродное расстояние 1,5 мм

ные на интерферометре МИИ-4, позволили зарегистрировать толщину полученной композитной плёнки, которая составила 600 нм.

ТГ получился по методике, описанной в работе [8]. В качестве гексагонального графита использовали графит марки ГС-1, ГОСТ 8295-73. Графитовые электроды были выточены из монолитных пластин. Диаметр электродов составлял 13 мм, толщина – 1 мм.

Конструкция аккумуляторной ячейки представлена на рис. 1. Для исследования электрохимических характеристик была собрана фторопластовая ячейка и помещена в атмосферу аргона. Катод изготовлен в виде пластины диаметром 13 мм методом прокатки из металлического лития. Отвод тока от электродов осуществляли медной фольгой с ребристой поверхностью. В качестве электролита использовали одномолярный раствор LiBr в тетрагидрофуране (C₄H₈O).

Исследование распределения элементов в образцах выполнено методом РФЭС на спектрометре SPECS фирмы SPECS GmbH.

Разрядные характеристики были получены с помощью мультиметра AM-1109, с погрешностью по напряжению $\pm(0,0015 \cdot U_{\text{изм}} + 1 \text{ е.м.р.})$ и по току $\pm(0,002 \cdot I_{\text{изм}} + 10 \text{ е.м.р.})$.

Исследование структуры графитовых пластин проводили на порошковом дифрактометре ДРОН-4.

Результаты и обсуждение

После сборки аккумуляторы заряжались постоянным напряжением 5 В. Нагрузкой аккумуляторов при разряде являлся резистор 10 кОм. Расчет емкости аккумуляторов осуществляли по разрядным зависимостям тока от времени по формуле

$$Q = \int_0^t I dt, \quad (1)$$

где Q – емкость аккумулятора, I – ток разряда, t – время разряда.

Разрядные характеристики аккумулятора с анодом из фуллерен-литиевой плёнки представлены на рис. 2. При первом разряде величина тока резко падает, а при последующих разрядах стабилизируется и со временем практически не уменьшается. Наблюдается уменьшение емкости в процессе рециклирования. Это указывает на сильное воздействие процесса

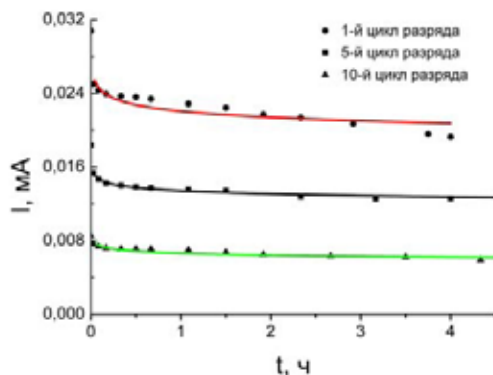


Рис. 2. Разрядные зависимости тока от времени. Аппроксимация с R_e не менее 0,99

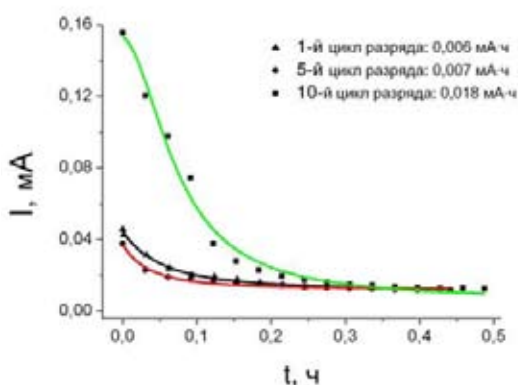


Рис. 3. Разрядные зависимости тока гексагонального графита

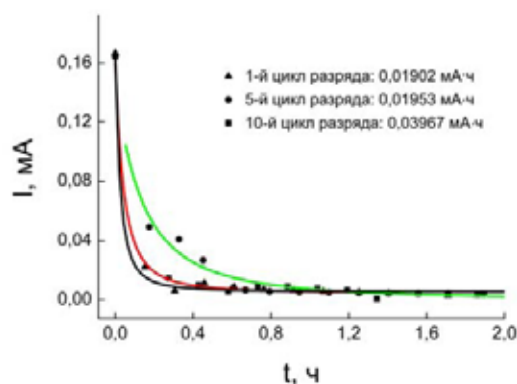


Рис. 4. Разрядные зависимости тока турбостратного графита

интеркаляции-деинтеркаляции ионов лития на структуру фуллерен-литиевой пленки в течение десяти циклов разряда.

Для определения удельной емкости аккумулятора была рассчитана масса пленки на основе ее геометрических размеров и средней плотности фуллеренов ($1,7 \text{ г/см}^3$) и составила $9,8 \cdot 10^{-4} \text{ г}$. Соответственно, среднее значение емкости аккумулятора равнялось $221 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$, среднее значение плотности тока – $4,5 \text{ мкА/см}^2$.

На рис. 3 и 4 показаны разрядные характеристики аккумуляторов с анодом из гексагонального и турбостратного графита соответственно. Кривые первого цикла разряда для обоих материалов практически совпадают. Это можно объяснить тем, что количество сорбированных ионов лития при первом заряде для обоих случаев практически одинаково. Для гексагонального графита видно, что при последующих зарядах ёмкость аккумулятора уменьшается в несколько раз. Уменьшение ёмкости электрода из ТГ практически не происходит, очевидно, за счёт увеличенного межплоскостного расстояния.

Среднее значение удельной емкости аккумулятора на основе гексагонального и турбостратного графита составило $0,043$ и $0,15 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ соответственно. Плотность тока для гекса-

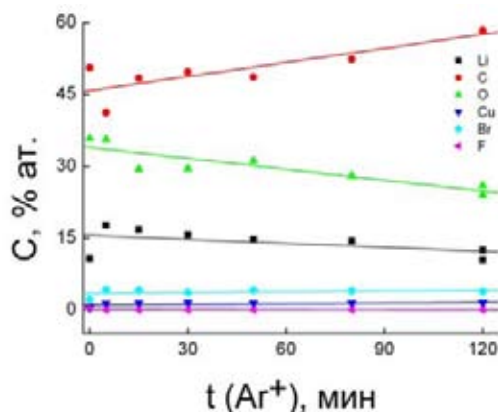


Рис. 5. Изменение концентрации элементов в электроде из турбостратного графита по толщине

гонального графита $0,13 \text{ мА/см}^2$, максимальный разрядный ток 150 мкА . Эти значения для ТГ были $0,2 \text{ мА/см}^2$ и 230 мкА соответственно.

Глубину внедрения лития в структуру графитового электрода определяли методом РФЭС. В течение определенного времени происходило травление поверхности графита ионами аргона. Далее в данной точке снимали фотоэлектронный спектр и определяли концентрацию элементов. Зависимость концентрации от глубины травления представлена на рис. 5.

Концентрация атомов лития на поверхности примерно 18% , на глубине 120 нм — 10% . Если аппроксимировать данную зависимость, то окажется, что ионы лития проникают на глубину около 600 нм . Это значит, что всего $0,1 \%$ объёма графитового электрода использовали для накопления ионов лития. Пересчитав полученную ранее удельную ёмкость электрода из ТГ с учётом глубины проникновения ионов лития, мы получили величину ёмкости $244 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$.

В процессе заряда и разряда аккумулятора на его электродах протекают два типа процессов: токообразующие обратимые процессы и необратимые процессы *I* и *II* рода.

Если в результате необратимых процессов на поверхности анода не образовалась твердоэлектролитная пленка (SEI), то существует вероятность внедрения сольватированных ионов лития в структуру анода [9]. С другой стороны, ионы лития при внедрении в процессе заряда образуют интеркалаты разнообразных структур в областях между слоями графита. Можно предположить отсутствие пассивной пленки на поверхности электрода из ТГ. Однако за счет увеличенного межплоскостного расстояния даже в отсутствие SEI-пленки на поверхности ТГ не происходит изменения его структуры, влияющего на электрические параметры электрода. Полученное значение удельной ёмкости ТГ при активном слое 600 нм все же ниже теоретического значения для графита. Мы считаем, что это вызвано в основном высоким сопротивлением электролита.

Рентгенофазовый анализ показал совпадение дифракционных рефлексов исходного гексагонального графита и графита после процесса рециклирования аккумулятора (рис. 6). Такое же совпадение наблюдается в случае турбостратного графита (рис. 7). Не обнаружено присутствия отдельной фазы, связанной с литием, что может означать образование твердого раствора замещения или внедрения лития в решетку графита.

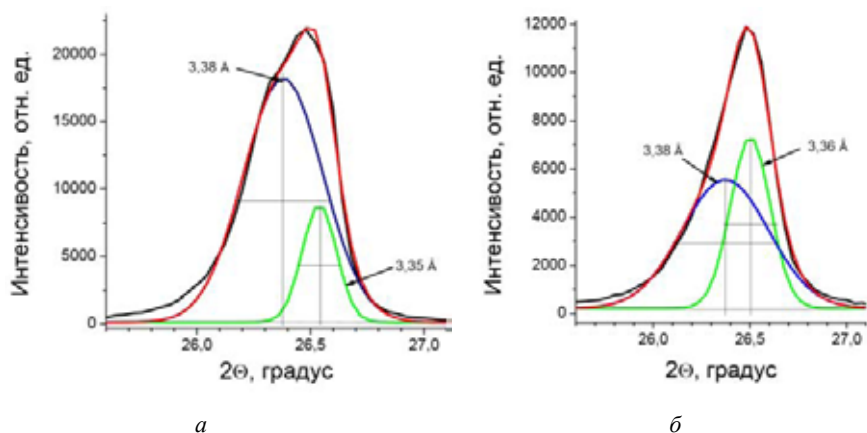


Рис. 6. Разложение главного графитового рефлекса графитовой пластины до (а) и после (б) заряда-разряда аккумулятора. Цифры на графике указывают межплоскостное расстояние

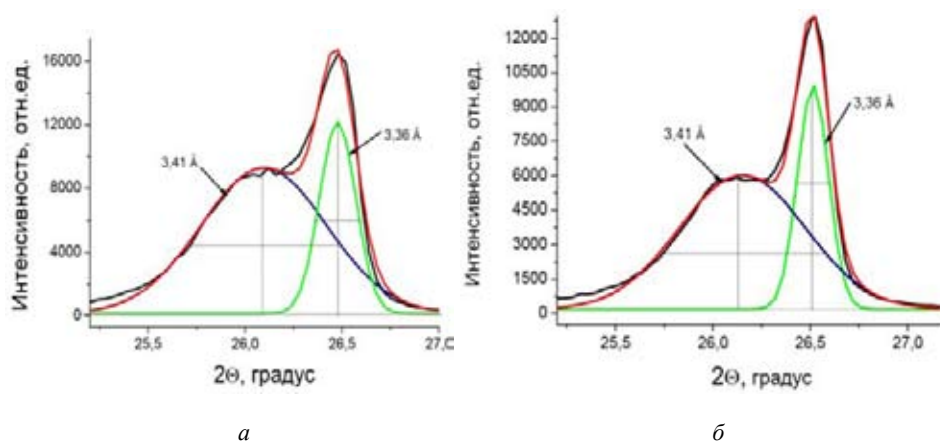


Рис. 7. Разложение главного графитового рефлекса пластины турбостратного графита до (а) и после (б) заряда-разряда аккумулятора. Цифры на графике указывают межплоскостное расстояние

Интенсивность главного графитового рефлекса в том и в другом случае снизилась. Разложение их позволило определить по две составляющих с разным межплоскостным расстоянием.

Если допустить, что сужение дифракционных рефлексов на рентгенограмме вызвано только размерным эффектом, то размер кристаллитов может быть рассчитан по формуле Шерера [10]:

$$\Delta 2\theta(\text{rad}) = \lambda / (D \cos \theta_0), \quad (2)$$

где $\Delta 2\theta$ – ширина дифракционного пика (рад), λ – длина волны рентгеновского излучения (Å), θ_0 – угол дифракции (град), D – размер кристаллитов, составляющих образец.

Как уже упоминалось, ионы лития при внедрении раздвигают слои углеродной матрицы и располагаются между ними, образуя интеркалаты разнообразных структур, что приводит к разрушению углеродных связей. Это подтверждается уменьшением размеров кристаллитов в гексагональном графите с атомным межплоскостным расстоянием 3,36 Å на 3,35 Å.

Таблица 1. Результаты расчета изменения размеров кристаллитов

Характеристика структуры	Гексагональный графит		Турбостратный графит	
	≈ 3,36	≈ 3,38	≈ 3,36	≈ 3,41
Межплоскостное расстояние, Å	≈ 3,36	≈ 3,38	≈ 3,36	≈ 3,41
Размер кристаллитов исходного графит, Å	49,87	22,02	40,7	11,5
Размер кристаллитов графита после процесса рециклирования, Å	36,3	17,0	47,5	16,34

Проведенный рентгенофазовый анализ позволил установить, что в процессе рециклирования графитовая пластина претерпевает структурные изменения. Явных изменений в структуре турбостратного графита не наблюдается. Поэтому можно судить о стабильности как структуры, так и емкостных параметров турбостратного графита в процессе рециклирования.

Выводы

Показано, что пленка фуллерен-литий в составе литий-ионного аккумулятора обладает удельной ёмкостью 221 мА·ч/г, что всего в 1,5 меньше теоретического значения для графита. Методом РФЭС установлено, что толщина активного слоя в ТГ не более 1 мкм. Рассчитано значение удельной ёмкости для данной толщины активного слоя, которое составило 224 мА·ч/г. На стабильность структуры турбостратного графита в процессе внедрения ионов лития в большей степени оказывает влияние увеличенное на 0,06 Å межплоскостное расстояние по сравнению с гексагональным графитом. Рентгенофазовые исследования показали, что неустойчивость к рециклированию гексагонального графита и устойчивость турбостратного связаны с разрушением структуры в первом случае и стабильностью – во втором.

Работа выполнена при частичной поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (заявка № 2012-1.2.2-12-000-2003-015; заявка № 2012-1.2.1-12-000-2004-2205) и РФФИ № 12-03-31439, проект фундаментальных исследований НАН Беларуси и СО РАН № 24.

Список литературы

1. Чо Д. Трехмерный пористый кремний является эффективным анодом для литиевых аккумуляторов [Электронный ресурс]: электрон журнал: новости химической науки. URL: <http://www.chemport.ru/datenews.php?news=1336> (дата обращения 01.12.2011).
2. Xie J. Comparing one- and two-dimensional heteronanostructures as silicon-based lithium ion battery anode materials // ACS Nano. 2011. V.5. N. 11. P. 9225-9231.
3. Yoo E. Large reversible Li storage of grapheme nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries // Nanoletters. 2008. V. 8. N. 8. P. 2277-2282.
4. Чудинов Е.А., Ткачук С.А., Шишко В.С.//Технические науки. 2011. № 12. С 385-388.
5. Глушченко Г.А., Булина Н.В., Новиков П.В., Бондаренко Г.Н., Чурилов Г.Н. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 22. С 23-28.

6. Белов О.И., Стародубцев Н.Ф., Нижниковский Е.А. // Автономная энергетика. 2010. № 27. С. 28-32.
7. Ricco M., Belli M., Mazzani M., Pontiroli D. // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102.
8. Чурилов Г.Н. Плазменный синтез фуллеренов // Приборы и техника эксперимента. 2000. №1. С. 5-15.
9. Кулова Т.Л., Никольская Н.Ф., Скундин А.М. Необратимые процессы при интеркаляции лития в графит: образование пассивной пленки // Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 602-608.
10. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. М.: Физматгиз, 1961. 326 с.

Comparison of the Sorption Capacitance of Ion-Lithium Graphite, Fullerene-Lithium Anode

**Taisia A. Leonova^a,
Aleksander I. Dudnik^b, Natalia G. Vnukova^{a,b,c},
Irina V. Osipova^{a,b}, Gari A. Glushenko^{b,c},
Evgenie V. Tomashevich^d and Grigory N. Churilov^{a,b,c}**

^aSiberian Federal University,

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

^bInstitute of Physics SB RAS

50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia

^cKrasnoyarsk State Pedagogical University named after V. P. Astafiev

89 Adi Lebedevoi Str., Krasnoyarsk, 660049 Russia

^dInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS

50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia

The comparative analysis of the lithium-ion batteries discharge characteristics was carried out. The negative electrodes were produced from composite film fulleride-lithium, plates of hexagonal graphite and plates of turbostratic graphite. The metallic lithium plates were used as positive electrodes in all considered batteries. It was shown that the maximum value of discharge current was achieved with using turbostratic graphite as anode. The active layer of lithium ion intercalations in turbostratic graphite was 600 nm according to X-ray photoelectron spectroscopy results. For the active area the average specific capacitance was 244 mA · h / g, while for the film of fullerene-Li – 221 mA · h / g. By X-ray analysis it was determined that structure of turbostratic graphite was stable during recycling, when the hexagonal graphite was destroyed.

Keywords: lithium-ion battery, fulleride-lithium, turbostratic graphite, specific capacitance.
